

DERWENT-ACC-NO: 1981-56206D

DERWENT-WEEK: 198131

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Alkylene glycol prepn. - by reacting water  
with alkylene  
oxide in presence of carbon di:oxide using  
catalyst  
contg. e.g. titanium, zirconium or vanadium

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD[JAPC]

PRIORITY-DATA: 1979JP-0148994 (November 19, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 56073035 A/	June 17, 1981	N/A
005 N/A		

INT-CL (IPC): C07C031/20

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56073035A

BASIC-ABSTRACT:

Alkylene oxide is reacted with water in the presence of carbon dioxide using a catalyst contg. Ti, Zr, V, Nb, Ta or Cr to give alkylene glycol. Alkylene glycol can thus be obtd. at high conversion rate.

The alkylene oxide includes ethylene oxide, propylene oxide, iso isobutylene oxide, butylene oxide, pentylene oxide, styrene oxide, etc. Water is used in amt. 1-30 mole pts. per mole part alkylene oxide. The catalyst includes oxides, sulphides, sulphates, acid, halogenated cpds., salts, etc. contg. the above metal. The amt. of catalyst used is 0.01 to 20 wt.% of the alkylene oxide. The reaction is conducted at 20 to 250 deg.C under normal or elevated pressure.

TITLE-TERMS: ALKYLENE GLYCOL PREPARATION REACT WATER ALKYLENE OXIDE  
PRESENCE

CARBON DI OXIDE CATALYST CONTAIN TITANIUM ZIRCONIUM  
VANADIUM

DERWENT-CLASS: E17

CPI-CODES: E10-E04B; N03-B; N03-C; N03-D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

G010 G100 H4 H402 H482 H8 M280 M312 M313 M314  
M315 M316 M321 M331 M332 M333 M342 M343 M373 M383  
M391 M414 M416 M510 M520 M530 M531 M540 M620 M720  
M903 N113 N205 N242 N342 N362 N441 N442 N512 N513  
N514 N521 N522

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A422 A423 A424 A540 A541 A673 A950 C000 C100 C108  
C116 C316 C540 C550 C730 M411 M730 M903 Q421

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0351S; 0370S ; 0638S ; 0797S ;  
1066S ; 1612S  
; 1740S

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—73035

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和56年(1981) 6月17日

C 07 C 31/20

6742—4H

29/10

発明の数 1

// B 01 J 21/06

7202—4G

審査請求 未請求

23/16

7624—4G

(全 5 頁)

⑭ アルキレングリコールの製造方法

⑯ 発明者 山本猛

東京都世田谷区砧 4—24—18

⑰ 特 願 昭54—148994

⑯ 発明者 熊沢俊彦

横浜市戸塚区上柏尾町295—18

⑱ 出 願 昭54(1979)11月19日

⑲ 発明者 小田中博

⑰ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

大阪市東区高麗橋 5 丁目 1 番地

横須賀市桜が丘 2 丁目 20 番 10—1

023

⑲ 代 理 人 山口剛男

明 細 書

1. 発明の名称

アルキレングリコールの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 二酸化炭素の存在下、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびクロムよりなる群から選ばれる 1 種以上の元素を含む化合物を触媒として用い、アルキレンオキシドと水とを反応せしめることを特徴とするアルキレングリコールの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルキレングリコールの製造方法に関し、特に二酸化炭素の存在下、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびクロムよりなる群から選ばれた 1 種以上の元素を含む化合物を触媒として用いて、アルキレンオキシドを水と反応せしめて、アルキレンオキシドを完全にアルキレングリコールに転化せしめ、モノアルキレングリコールの高い生成割合でアルキレングリコールを製造する方法に関

するものである。

エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコールは、ポリエステル、ポリエーテル、不凍液、界面活性剤等の原料として広い用途に使用されている。

従来、アルキレンオキシドと水とを反応させてアルキレングリコールを製造する方法としては、硫酸等の触媒を使用する方法（米国特許第 2,255,411 号）および触媒を使用せずに高温高压下に反応を行なう方法が工業的規模で採用されている。これらの方法では、モノアルキレングリコールのほかに多量のジアルキレングリコール、トリアルキレングリコール、テトラアルキレングリコールおよびポリアルキレングリコールの副生は避けられない。しかるに、一般にアルキレングリコールの中で、ジアルキレングリコール、トリアルキレングリコール、テトラアルキレングリコールおよびポリアルキレングリコールは、モノアルキレングリコールに比べその用途が少ない。したがってアルキレン

オキシドと水とからアルキレングリコールを製造するに際しては、モノアルキレングリコールの生成割合を大きくできるアルキレングリコールの製造方法の開発が望まれている。

しかし、アルキレンオキシドと水との反応によつて得られる各アルキレングリコール類の生成比はアルキレンオキシドに対する水のモル比によつて決まるため、アルキレングリコール類の組成のうちモノアルキレングリコールの生成割合を増加させるには、アルキレンオキシドに対する水のモル比を大きくしなければならない。一般に、アルキレンオキシドに対して10～30モル倍の大過剰の水を用いて触媒の存在下あるいは不存在下に5～25 kg/cm<sup>2</sup> Gの圧力および100℃～200℃の温度で原料アルキレンオキシドをアルキレングリコールに転換せしめて反応を完結させる方法が採用されている。しかしながら、アルキレンオキシドに対して水を大過剰のもとに反応させて得られる生成物は、濃度5～30重量%の希薄なアルキレングリコ

ール水溶液である。この希薄水溶液からアルキレングリコールを分離精製するには、大過剰の水を除去しなければならない、蒸発缶等の煩雑な装置および多大のエネギーを必要とする欠点を有している。

最近、アルキレンオキシドと水とからアルキレングリコールを製造する方法において、アルキレンオキシドに対する水の量を化学量論量の1～5モル倍程度まで減らして反応せしめ、かつモノアルキレングリコールの生成割合を大きくする方法がいくつか提案されている。例えば、特公昭49-24448号明細書には、圧力10～80気圧、温度80℃～220℃で二酸化炭素の存在下に触媒としてアルカリ金属のハロゲン化物または第四級アンモニウム塩を使用してアルキレンオキシドを水和反応せしめる方法、特開昭51-127010号明細書にはトリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基中で相当するアルキレンオキシドを水および二酸化炭素と反応させてアルキレングリコールを製造する方

- 3 -

法および特開昭54-19905号明細書には第四級ホスホニウム塩を触媒として使用し、二酸化炭素の共存下にアルキレンオキシドを水和反応せしめる方法が明らかにされている。しかしながら、これらの方法では未だその触媒作用が不充分であり、改善すべき点を残している。

したがって、本発明の目的は、新規なアルキレングリコールの製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、低い反応温度でアルキレンオキシドを完全にアルキレングリコールに転化せしめ、ジアルキレングリコール、トリアルキレングリコール等のポリアルキレングリコールをほとんど生成させずに簡便かつ経済的に特にモノアルキレングリコールを高い選択率で得るアルキレングリコールの製造方法を提供することにある。

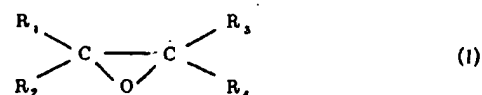
さらに本発明の他の目的は、アルキレンオキシドと反応せしめる水の量を1～5モル倍程度の化学量論量まで減らし、反応終了後のアルキ

- 4 -

レングリコールの分離・精製工程におけるユーティリティのコストの低減を提供することにある。

これらの諸目的は二酸化炭素の存在下、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびクロムよりなる群から選ばれた1種以上の元素を含む化合物を触媒として用いて、アルキレンオキシドと水とを反応せしめることを特徴とするアルキレングリコールの製造方法により達成される。

本発明方法において使用されるアルキレンオキシドは、主として一般式I



(ただし、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数6のアリール基、炭素原子数2～3のアルケニル基または炭素原子数3～6のシクロア

- 5 -

- 6 -

ルキル基を示す。)で表わされる化合物であり、代表的なものはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、ペンチレンオキシド、スチレンオキシド等であり、好ましくはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドである。

反応原料としてのアルキレンオキシドは、あらゆる方法で得られたアルキレンオキシドが使用できる。例えば、原料エチレンオキシドとしては、エチレンと空気、酸素富化空気、純酸素等のごとき分子状酸素含有ガスとを気相で銀を主体とする触媒上で反応させてなる接触酸化法によつて得られたエチレンオキシドを使用することができる。特に実質的に100%に精製されたエチレンオキシドが好ましいが、エチレンオキシド精製工程の前に得られる不純物含有エチレンオキシドおよびエチレンオキシド水溶液も使用できる。

そして、使用したアルキレンオキシドに相当

する一般式Ⅱ



(ただし、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は前記一般式Ⅰの場合と同一である。)で表わされるアルキレングリコールが主として得られ、その代表的なものはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ペンチレングリコール、スチレングリコール等である。

反応原料としての水はあらゆる水が使用でき、特に新鮮な水、イオン交換水、水蒸気の凝縮水、アルキレンオキシドおよびアルキレングリコール製造装置における脱水工程の凝縮水等を使用することができる。アルキレンオキシドに対する水の量は1~30モル倍程度まで採用できるが、特に1~5モル倍にまで減らすことができ

- 7 -

また反応形式によつてはそれ以下でもよいが、好ましくは化学量論量より若干過剰の1.01~5モル倍である。

本発明において用いる触媒としてのチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびクロムの化合物としては、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびクロムの酸化物、硫化物、酸、ハロゲン化物、リン化合物、ポリ酸、酸またはポリ酸のアルカリ金属塩、酸またはポリ酸のアモニウム塩、酸の重金属塩等がある。

特に、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびクロムの酸またはポリ酸のナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウム等のアルカリ金属塩が好ましい。

しかして、本発明による触媒としてのチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびクロムよりなる群から選ばれる1種以上の元素を含む化合物は、アルキレンオキシドに対して0.001重量%以上用いられ、好ましく

は0.01~20重量%、さらに好ましくは0.1~10重量%である。

本発明において、二酸化炭素は、アルキレンオキシド1モルに対して本発明の条件下に0.00001~1モル、好ましくは0.0001~1モルの範囲で用いられる。二酸化炭素は、通常ガス状で添加することができ、また反応条件下で二酸化炭素を放出する化合物であつてもよく、例えばアルカリ金属の炭酸塩または重炭酸塩、具体的には炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の形で添加してもなんら本発明の目的を損うものではない。しかして、このように二酸化炭素の存在下にアルキレンオキシドの水和反応を行なえば、アルキレンオキシドに対する水の使用量を1~5モル倍にまで減らすことができ、好ましくは1.01~5モル倍となる。

反応温度は、触媒の種類、反応当初の反応液組成等により異なるが、通常20~250℃、好ましくは50~200℃、最も好ましくは

80～200℃である。反応圧力は、アルキレンオキシドが液相を保つように0～30kg/cm<sup>2</sup>G好ましくは2～25kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲である。もちろん、必要に応じて反応器内の圧力を適宜調整することは別段差支えない。本発明における反応形式は、回分式、半回分式および連続式のいずれでも使用できる。

以上述べたように、本発明によれば、二酸化炭素の存在下、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルおよびクロムよりなる群から選ばれる1種以上の元素を含む化合物よりなる触媒を用いて、アルキレンオキシドと水とを反応せしめることにより完全にアルキレングリコールに転化せしめ、ジアルキレングリコール、トリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコール等の副生を低くしてモノアルキレングリコールを高い選択率で得ることができ

る。以下、本発明の方法について実施例により具体的に説明するが、これらは説明のための単な

- 11 -

トリアルキレングリコール他の選択率(%)

$$= \frac{\text{生成したトリアルキレングリコールのモル数} \times 3}{\text{反応したアルキレンオキシドのモル数}} \times 100$$

実施例 - 1

攪拌器を備えた容量200mlのステンレス製オートクレーブに、チタン酸セシウム1.6g、水14.9gを仕込み、密閉した後エチレンオキシド33gを二酸化炭素ガスで圧入し全圧を6kg/cm<sup>2</sup>Gとした。

温度140℃に保たれたオイルバス中に浸け240分間反応せしめた。

オートクレーブを氷浴中で冷却後反応生成液を抜き出し未反応のエチレンオキシドを分析したところ0.01重量%以下でエチレンオキシドの転化率は実質100%であつた。

原料エチレンオキシドに対するモノエチレングリコール、ジエチレングリコールおよびトリエチレングリコール他の選択率は第1表に示すとおりであつた。

- 13 -

特開昭56-73035(4)

る例示であつて本発明はこれらの例によつて何ら制限されないことは言うまでもなく、前述の本発明の範囲内で種々実施し得ることはもちろんである。

ここでアルキレンオキシドの転化率、モノアルキレングリコール、ジアルキレングリコールおよびトリアルキレングリコールその他の選択率は次の式から導き出される。

アルキレンオキシドの転化率(%)

$$= \frac{\text{反応前アルキレンオキシドのモル数} - \text{反応後アルキレンオキシドのモル数}}{\text{反応前アルキレンオキシドのモル数}} \times 100$$

モノアルキレングリコールの選択率(%)

$$= \frac{\text{生成したモノアルキレングリコールのモル数}}{\text{反応したアルキレンオキシドのモル数}} \times 100$$

ジアルキレングリコールの選択率(%)

$$= \frac{\text{生成したジアルキレングリコールのモル数} \times 2}{\text{反応したアルキレンオキシドのモル数}} \times 100$$

- 12 -

実施例 - 2 ～ 5

実施例1において、触媒および反応時間を変える以外は実施例1と同様に反応せしめた。結果は第1表に示すとおりであつた。

比較例1

実施例1において、触媒を無添加とする以外は、実施例1と同様に行つた。その結果第1表のとおりであつた。

- 14 -

第 1 表

例	原 料		二 酸 化炭素 モル	触 媒		反 応 条 件			転 化 率	選 択 率			
	エチレン オキシド g	水 g		名 称	重量% (対エチレン オキシド)	温 度 ℃	圧 力 kg/cmG	時 間 分		エチレン オキシド %	モノエチ レングリ コール %	ジエチレ ングリコ ール %	トリエチ レングリ コール他 %
実 施 例	1	33	14.9	0.01	チタン酸セシウム	4.8	140	6	240	100	58.4	28.9	12.7
	2	33	14.9	0.01	バナジン酸カリウム	4.8	140	6	150	100	50.0	36.9	13.1
	3	33	14.9	0.01	ニオブ酸カリウム	4.8	140	6	90	100	66.1	27.8	6.1
	4	33	14.9	0.01	タンタル酸カリウム	4.8	140	6	90	100	64.7	29.3	6.0
	5	33	14.9	0.01	クロム酸ナトリウム	4.8	140	6	90	100	59.5	31.1	9.4
比 較 例	1	33	14.9	0.01	無 触 媒	0	160	6	150	100	36.1	32.9	31.0